

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-064072

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/1335

G02B 5/22

G09F 9/35

(21)Application number : 05-209636

(71)Applicant : OKUNO CHEM IND CO LTD
TOPPAN PRINTING CO LTD
DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1993

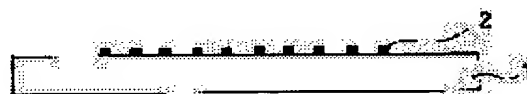
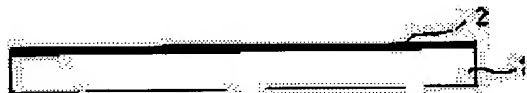
(72)Inventor : NISHIWAKI KENICHI
MURAHASHI KOICHIRO
FUKUYOSHI KENZO
KIMURA YUKIHIRO
YOSHIDA AKIO
MINAMI SATOSHI

(54) BLACK MATRIX MATERIAL FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY AND FORMATION OF BLACK MATRIX LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a black matrix material for liquid crystal display contg. a thermosensitive color-developable material, a photopolymerizable material and a photopolymn. initiator and to obtain images having good resolution and high quality by applying this black matrix material on a transparent substrate for liquid crystal display and exposing the coating, then developing and heating the coating.

CONSTITUTION: The black matrix material for liquid crystal display contg. the thermosensitive color developable material, photopolymerizable material and photopolymn. initiator is used. The thermosensitive color developable material to be compounded with the material described above is a material which allows the transmission of UV rays, visible rays, etc., prior to heating and has a black color of excellent shieldability by developing a color and absorbing visible rays when the material is heated. After the black matrix material 2 is applied on the transparent substrate 1 and is exposed, the unexposed parts are removed by development to pattern the black matrix layer 2 and thereafter the patterned black matrix layer 2 is blackened by heating to form the black matrix layer 2 having the excellent light shieldability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-64072

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1335	5 0 0			
G 0 2 B 5/22		8507-2K		
G 0 9 F 9/35		7610-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-209636

(22) 出願日 平成5年(1993)8月24日

(71) 出願人 591021028
奥野製菓工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(71) 出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) 出願人 000002820
大日精化工業株式会社
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 西脇 健一
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
奥野製菓工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示用ブラックマトリクス材料及びブラックマトリクス層の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、塗膜性能、解像度、遮光性等に優れたブラックマトリクス層を形成し得るブラックマトリクス材料、及びブラックマトリクス層の形成方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、感熱発色性物質、光重合性物質及び光重合開始剤を含有することを特徴とする液晶表示用ブラックマトリクス材料、並びに該ブラックマトリクス材料を液晶表示用透明基板上に塗布し、露光現像した後、加熱することを特徴とするブラックマトリクス層の形成方法を提供するものである。



【特許請求の範囲】

・【請求項 1】感熱発色性物質、光重合性物質及び光重合開始剤を含有することを特徴とする液晶表示用ブラックマトリックス材料。

【請求項 2】重合禁止剤を更に含有する請求項 1 に記載の液晶表示用ブラックマトリックス材料。

【請求項 3】光重合性モノマーを更に含有する請求項 1 又は 2 に記載の液晶表示用ブラックマトリックス材料。

【請求項 4】熱重合性物質及び熱硬化剤を更に含有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示用ブラックマトリックス材料。

【請求項 5】請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のブラックマトリックス材料を液晶表示用透明基板上に塗布し、露光した後、現像し、次いで加熱することを特徴とするブラックマトリックス層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示用ブラックマトリックス材料及びブラックマトリックス層の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】液晶表示装置は、低電圧駆動、低電力駆動、カラー表示、数 mm^2 ～数 m^2 の表示面積が可能などの特徴を有しており、近年、特にカラー表示および大型表示用の液晶表示装置の実用化の研究開発が急速に進んでいる。このような液晶表示装置においては、高画素密度、高コントラスト等の画像に関する高品位化と共に、材料の高信頼性が要求されている。

【0003】カラー液晶表示装置の品位向上のためには、カラーフィルターは重要な材料であり、光の 3 原色としての特性、高透過率、耐熱性、耐湿性等が必要とされる。ブラックマトリックス層は、カラーフィルターにおいて、3 原色の間隙に格子状に構成されるものであり、画像の高品位化に重要な材料である。

【0004】ブラックマトリックス層の設置は、画像の高コントラスト化を図るものであり、3 原色材料との密着性、3 原色材料を形成する際のプロセスとの適合性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性等が必要とされる。

【0005】ブラックマトリックス層を形成するための従来の方法としては、(1)クロム等の金属蒸着膜パターンを併用する方法、(2)3 原色材料と同様の材料を使用し、赤色層と緑色層を重ね合わせて遮光層とする方法（特開昭 59-204009 号公報、特開昭 63-40101 号公報、特開平 2-287303 号公報等）、(3)パターン形成後染色する方法（特開昭 62-14103 号公報、特開昭 62-14104 号公報）、(4)カーボンブラック等の黒色色素を含む感光性樹脂でパターンを形成する方法等が提案されている。

【0006】しかしながら、(1)の方法は、コストが高く、光の反射が生じるという欠点がある。(2)、

(3)の方法では、形成されるブラックマトリックスの遮光性、耐熱性等の信頼性が不十分である。(4)の方法では、黒色色素が光の透過を阻害し、感光性樹脂の硬化が不十分となって塗膜性能が劣るものとなり易く、また、硬化の不十分な部分では、現像工程、有機溶剤による洗浄工程等において、ブラックマトリックス層の剥離、ムラ、形状不良などが発生して、パターン精度が悪くなり、解像性が劣るものとなるという問題点がある。例えば、感光性樹脂の現像処理後、イソプロピルアルコール蒸気により脱水乾燥する際に、未硬化物が溶出して基板表面を汚染し、ブラックマトリックス層のパターン付近が白濁することがあり、更に、この上にITOパターンを形成すると、未硬化物による基板表面の汚染の結果ITO膜の密着性が悪くなり、アルカリ洗浄等を行なうとITO膜の剥離が生じることもある。また、カラーフィルター上に配向膜を形成する際に、処理液に含まれるN-メチルピロリドン等の溶解性の大きい溶媒中に未硬化物が溶出して基板表面に白濁が生じることもある。また、ブラックマトリックス層の硬化性が悪いために、現像時間の長短が画線形状に影響を与えやすく、現像時間を厳密に制御する必要があり、現像時間が変動するとブラックマトリックス層のパターンにムラが発生しやすくなるという欠点もある。露光時間を増加することによって、光硬化性を向上させることは可能であるが、生産性の低下、パターンの画線太り等の悪影響が生じる。一方、黒色色素の配合量を減少させることによって、この問題を解消する試みもあるが、ブラックマトリックス層の遮光性が減少して、十分なコントラストが得られないという問題点がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記したごとき従来技術の問題点に鑑みて、鋭意研究を重ねてきた。その結果、感熱発色性物質、光重合性物質及び光重合開始剤を含有するブラックマトリックス材料は、カーボンブラック等の黒色色素該材料を含有しないために、露光時の照射光の透過を阻害することがなく、このため光硬化性が良好であり、光硬化後の現像によって精度の良いパターンの作製が可能となり、また、その後加熱処理してパターンを黒色化することによって、遮光性の良好なブラックマトリックス層を簡単に形成することができると見出した。

【0008】即ち、本発明は、感熱発色性物質、光重合性物質及び光重合開始剤を含有することを特徴とする液晶表示用ブラックマトリックス材料、並びに該ブラックマトリックス材料を液晶表示用透明基板上に塗布し、露光した後、現像し、次いで加熱することを特徴とするブラックマトリックス層の形成方法に係る。

【0009】本発明のブラックマトリックス材料に配合する感熱発色性物質は、加熱前は、紫外線、可視光線等を透過するものであって、加熱することによって発色し

可視光線を吸収して遮光性に優れた黒色となる物質である。このような物質を使用することによって、樹脂成分である光重合性物質を硬化させる際には、照射光の透過を阻害することがなく、ブラックマトリクス材料の光硬化性を良好に保ち、またブラックマトリクス層を露光し現像してパターンを形成した後、加熱して黒色化させることによって、ブラックマトリクス層としての十分な遮光性を得ることができる。

【0010】本発明で使用できる感熱発色性物質としては、(1)電子受容成分と有機酸電子供与成分とを組み合わせたもの、(2)ラクトン類、ラクタム類等と固体酸成分とを組み合わせたもの、(3)酸化、硫化、脱水等により黒色となる金属化合物、等が挙げられる。

【0011】これらのうちで、感熱発色性物質(1)における電子受容成分としては、ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄、ステアリン酸銅、ステアリン酸亜鉛、酢酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ミリスチン酸鉛等を例示できる。有機酸電子供与成分としては、没食子酸、タンニン酸、ベンゾトリアゾール等を例示できる。電子受容成分と有機酸電子供与成分は、前者2重量部に対して、後者1〜5重量部程度の割合で使用すればよい。感熱発色性物質(2)におけるラクトン類、ラクタム類としては、フルオラン系、フタリド系、フェノチアジン系、トリフェニルメチンフタリド系等のラクトン類又はラクタム類等を例示できる。固体酸成分としては、ビスフェノールA、 α -ナフトール、レゾルシン、没食子酸、マレイン酸、ステアリン酸等の有機酸、カオリン、ゼオライト、酸性白土等の粘土酸等を例示できる。ラクトン類又はラクタム類と固体酸成分との使用割合は、前者2重量部に対して、後者1〜10重量部程度とすればよい。ラクトン類又はラクタム類と固体酸成分との組み合わせの具体例としては、2-フェニルアミノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン又は2-(2-クロロフェニルアミノ)-6-ジブチルアミノフルオラン2重量部に対して、ビスフェノールA又は2,2'-ジヒドロキシ-6,6'-ジメチル-3-tert-ブチルジフェニルメタン1〜10重量部程度を組み合わせたもの、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン1重量部、ビスフェノールA1〜10重量部を組み合わせたもの等を挙げることができる。感熱発色性物質(3)の酸化、硫化、脱水等により黒色となる金属化合物としては、水酸化銅(II)、水酸化コバルト(II)、リン酸コバルトアンモニウム、シュウ酸コバルト水和物等を例示でき、塩基性炭酸鉛2重量部とチオ尿素1〜5重量部程度の混合物を用いることもできる。これらの感熱発色性物質のうちで、高耐熱性、高耐光性等が要求される場合には、上記感熱発色性物質(1)又は(3)を使用することが好ましい。

【0012】本発明において、特に好ましい感熱発色性物質としては、水酸化銅(II)(発色前：淡緑青色、160〜180℃、10〜20分で黒色化)、水酸化コバルト(II)(発色前：淡褐色、180〜200℃、10〜20分で黒色化)等を挙げることができる。

【0013】本発明のブラックマトリクス材料には、樹脂成分として光重合性物質を配合する。光重合性物質としては、現像液の種類に応じて、水溶性光重合性物質及び/又は非水溶性光重合性物質を使用することができる。

【0014】水溶性光重合性物質は、露光後に未露光部のブラックマトリクス層をアルカリ水溶液で現像する場合に用いられるものである。水溶性光重合性物質としては、ラジカル重合系のものが使用でき、例えばエポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物を飽和または不飽和多塩基酸無水物と反応させて得られた生成物を使用することができる。このようなエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物であるエポキシ樹脂(例えば、商標：EPN502、日本化薬社製)などが挙げられる。不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。多塩基酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸などの二塩基性無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸などの芳香族多価カルボン酸などが使用できる。水溶性光重合性物質としては、上記の反応生成物以外にも、骨格中にカルボキシル基または水酸基を有する重合体を使用できる。上記のものを単独で或いは任意の割合で組合わせて用いることができる。

【0015】水溶性光重合性物質の分子量は、特に限定ではないが、通常、重量平均分子量1000〜10000程度のものが好ましい。

【0016】非水溶性光重合性物質は、露光後に未露光部のブラックマトリクス層を有機溶剤で現像する場合に用いられるものであり、ラジカル重合系又はカチオン重合系の非水溶性光重合性物質を使用できる。

【0017】ラジカル重合系非水溶性光重合性物質の具体例としては、ポリエステル(メタ)アクリレート[例えば、アクリル酸(メタクリル酸)/無水フタル酸/プロピレンオキシドの反応物、アクリル酸(メタクリル酸)/ジエチレングリコール/アジピン酸の反応物、アクリル酸(メタクリル酸)/ジエチレングリコール/無水フタル酸の反応物など]、エポキシ(メタ)アクリレート[ビスフェノールA、ビスフェノールSまたはビスフェノールF/エピクロロヒドリン/アクリル酸(メタ

クリル酸)の反応物など]、ウレタン(メタ)アクリレート[ジイソシアネート/ポリオール/アクリル酸(メタクリル酸)の反応物など]などが挙げられる。

【0018】カチオン重合系非水溶性光重合性物質としては、エポキシ基を含有するものが使用できる。カチオン重合系の光重合性物質を用いる場合には、酸素阻害等が生じることなく、光硬化を進行させることができる。このようなカチオン重合系非水溶性光重合性物質の具体例としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。上記のもの以外にも、エポキシ基とアクリロイル基(メタクリロイル)基とを有する光反応性重合体を用いることができる。本発明では、これらを単独で或いは任意の割合で組み合わせて用いることができる。

【0019】ラジカル重合系及びカチオン重合系の非水溶性光重合性物質の分子量は、特に限定的ではないが、通常、重量平均分子量1000~10000程度のもものが好ましい。

【0020】本発明では、水溶性光重合性物質及び非水溶性光重合性物質を適宜混合して用いることが可能である。この場合の混合割合は、アルカリ水溶液で現像する場合には、水溶性光重合性物質100重量部に対して、非水溶性光重合性物質を5~100重量部程度とすることが好ましい。また、有機溶剤で現像する場合には、非水溶性光重合性物質100重量部に対して、水溶性光重合性物質を5~100重量部程度とすることが好ましい。

【0021】本発明のブラックマトリクス材料では、感熱発色性物質と光重合性物質の配合比は、光重合性物質100重量部に対して、通常、感熱発色性物質を5~200重量部程度、好ましくは20~100重量部程度とすればよい。

【0022】感熱発色性物質は、ブラックマトリクス材料中に十分分散させることが必要であり、ブラックマトリクス材料の配合工程中のどの段階で添加してもよいが、光重合開始剤を配合する前の光重合性物質に分散させることが望ましい。

【0023】感熱発色性物質の分散は、ペイントシェーカー、ボールミル、ローミル、サンドミル、横形ビーズミル等の通常の分散機で行なうことができる。この際、必要に応じて、アクリル系、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤等の分散剤を、光重合性物質100重量部に対して、0.1~5重量部程度添加することができる。

【0024】本発明のブラックマトリクス材料に配合する光重合開始剤は、使用する光重合性物質の種類に応じて、公知のものから適宜選択して使用すればよい。

【0025】具体的には、ラジカル重合系の光重合性物

質を使用する場合には、通常、ラジカル重合用光重合開始剤を使用することができるが、成分を配合した後の貯蔵安定性の良好なものが好ましい。例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノンなどのアントラキノン系、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントンなどのチオキサントン系などの光重合開始剤を挙げることができる。これらの光重合開始剤は、単独で或いは任意の割合で混合して用いることができる。

【0026】ラジカル重合用光重合開始剤の配合量は、光重合性物質100重量部に対して通常0.1~30重量部程度、好ましくは5~20重量部程度とする。

【0027】また、ラジカル重合用光重合開始剤と併用して、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどの光重合促進剤を用いることができる。この場合、光重合促進剤は、光重合開始剤100重量部に対して通常50~200重量部程度、好ましくは50~150重量部程度用いればよい。

【0028】カチオン重合系の非水溶性光重合性物質を用いる場合には、光重合開始剤として、光硬化用触媒前駆体を使用する。光硬化用触媒前駆体は、光照射によりルイス酸を発生させて、エポキシ基を反応させるものであり、カチオン重合系の非水溶性光重合性物質の重合触媒として作用する。このような光硬化用触媒前駆体としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなどのジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのトリアリールスルホニウム塩、トリフェニルセレンニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルセレンニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのトリアリールセレンニウム塩などが例示できる。これらの光硬化用触媒前駆体は、単独で或いは任意の割合で混合して用いることができる。

【0029】上記光硬化用触媒前駆体の配合量は、カチオン重合系の非水溶性重合性物質100重量部に対して通常0.1~5重量部程度とすればよい。

【0030】本発明のブラックマトリクス材料には、必要に応じて、重合禁止剤を配合することができる。重合禁止剤を配合することによって、ブラックマトリクス材料の暗反応による寿命の低下を抑制し、また現像の際の未露光部の残渣を抑える効果も発揮される。重合禁止剤としては、通常のもので使用でき、ハイドロキノ

ン、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ナフトキノ

ン、N-ニトロソフェニルアミン銅塩等が例示できる。
 【0031】重合禁止剤の配合量は、上記光重合性物質

100重量部に対して、通常0.001~5重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度とすればよい。
 【0032】本発明のブラックマトリックス材料には、更に必要に応じて、光重合性モノマーを配合することができる。光重合性モノマーを配合することによって、架橋密度の調整、素材との密着性の向上等の塗膜性能の改善や粘度調整ができる。このような光重合性モノマーとしては、水溶性または非水溶性のラジカル重合系モノマーを使用することができ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの水溶性モノマー又はエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの非水溶性モノマーを用いることができる。本発明において、光重合性モノマーは、上記に挙げられたモノマーを単独で或いは任意の割合で混合して用いることができ、好ましくは単官能のものと多官能のものとを組合わせて用いる。

【0033】上記光重合性モノマーを含有させる場合、その配合量は、光重合性物質100重量部に対して通常5~50重量部程度とすればよい。

【0034】本発明材料には、更に必要に応じて、熱硬化性物質及びその熱硬化剤を配合することができる。熱硬化性物質及びその熱硬化剤を配合した場合には、熱硬化によってブラックマトリックス層の硬化を十分に進行させることができ、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性等により優れたものとすることができる。熱硬化性物質としては、一分子中に少なくとも一個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用いることができ、その具体例としては、前記したカチオン重合系の光重合性物質と同様のものが使用できる。即ち、前記したカチオン重合系の光重合性物質は、光重合開始剤と共に配合する場合には、光重合性物質として作用し、熱硬

化剤と共に配合する場合には、熱硬化性物質となる。熱硬化剤としては、一般のエポキシ基を反応させるもの、例えば、アミン類、酸無水物、イミダゾール類等の有機化合物を用いることができる。熱硬化性物質の配合量は、光重合性物質100重量部に対して、通常5~200重量部程度、好ましくは10~100重量部程度とすればよい。熱硬化剤の配合量は、熱硬化性物質100重量部に対して、0.1~100重量部程度、好ましくは5~100重量部程度とすればよい。

【0035】本発明によるブラックマトリックス材料は、密着性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性などの点から、感熱発色性物質、光重合性物質、光重合開始剤、重合禁止剤及び光重合性モノマーを含有するものが好ましい。

【0036】本発明材料は、上記成分の他に、粘度調整のために、種々の有機溶剤を含有することができる。有機溶剤としては、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸ブチルカルビトールなどの酢酸エステル類、各種ナフサなどの石油系炭化水素類などが使用できる。上記有機溶剤は、本発明のブラックマトリックス材料100重量部に対して10~200重量部程度用いることができる。

【0037】更に、本発明によるブラックマトリックス材料では、より高い遮光性が要求される場合には、ブラックマトリックス材料の光硬化性を阻害しない範囲で一般の黒色顔料を配合することができる。黒色顔料としては、通常用いられているCu・Cr系金属酸化物、Co・Cr系金属酸化物等の金属酸化物系顔料、カーボンブラック等を用いることができ、更に、赤、緑、青系の着色顔料を混合して黒色化したものを用いることもできる。黒色顔料の配合量は、感熱発色性物質100重量部に対して、5~100重量部程度、好ましくは10~50重量部程度である。

【0038】本発明によれば、上記したブラックマトリックス材料を、透明基板上に塗布し、露光後、現像により未露光部分を除去してブラックマトリックス層をパターン化し、その後加熱してパターン化されたブラックマトリックス層を黒色化することによって、遮光性に優れたブラックマトリックス層を形成することができる。

【0039】透明基板としては、液晶表示装置で通常用いられるものを使用することができ、厚さ0.5~5mm程度のフロートガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどが例示できる。

【0040】ブラックマトリックス材料を塗布する方法は、特に限定されず、スピンコーター法、ロールコーター法などにより行なうことができる。ブラックマトリッ

クス層の厚さは、一般に加熱後に2000オングストローム～50000オングストローム程度となるようにすればよい。2000オングストローム未満の場合は、遮光膜として充分ではなく、50000オングストロームを超えると、液晶表示体におけるセルギャップ以上となつて好ましくない。

【0041】ブラックマトリックス材料を感光させる方法は、特に限定されるものではなく、水銀灯、キセノンランプなどによる紫外線又は可視光線照射、アルゴンレーザー、エキシマーレーザーなどのレーザー光線照射等により実施することができる。露光量は、用いた樹脂組成物の成分によるが、通常10mJ/cm²以上とすればよい。

【0042】次いで、アルカリ水溶液又は有機溶剤を用いて、未露光部分を現像する。現像液の種類は、使用する光重合性物質の種類に応じて決めればよく、水溶性光重合性物質を用いる場合には、アルカリ水溶液を用い、非水溶性光重合性物質を用いる場合には、有機溶剤を用いる。特に、アルカリ水溶液を現像液とする場合には、取扱いが容易で作業環境も良好となる。

【0043】アルカリ水溶液としては、有機アルカリ水溶液及び無機アルカリ水溶液をいずれも用いることができる。有機アルカリ水溶液としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン類の0.01～10%程度の濃度の水溶液；フォトレジスト用のアルカリ現像液として市販されているテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.01～5%程度の水溶液；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド等のテトラアルキルアンモニウムハライドを0.01～0.5%程度と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリを0.1～5%程度含有する水溶液；等を用いることができる。無機アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリを0.1～5%程度含有する水溶液等を用いることができる。

【0044】有機溶剤を現像液とする場合には、市販の現像液、例えば、エアターナー1R（商標：旭化成社製）等を用いることができるが、その他に1,1,1-トリクロロエタン、メチレンクロライド等の塩素系溶剤、キシレン、トルエン等の芳香族系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、酢酸ブチルセ

ロソルブ、酢酸ブチルカルビトール等の酢酸エステル類等を用いることもできる。これらの有機溶剤は、単独又は混合して用いることができる。

【0045】現像方法は、常法に従えばよく、上記したアルカリ水溶液又は有機溶剤中に被処理物を室温で3秒～3分程度浸漬すればよい。

【0046】未露光部分を現像して、ブラックマトリックス材料をパターン化した後、熱処理を行ない、感熱発色性物質を発色させて黒色化することによってブラックマトリックス層を形成することができる。カチオン重合系光重合性物質を使用した場合には、この熱処理によって、ブラックマトリックス層の硬化がより進行して塗膜性能が向上する。また、熱硬化性物質及びその熱硬化剤を配合した場合には、この熱処理によって、熱硬化反応が進行し、優れた塗膜性能を有するブラックマトリックス層が形成される。

【0047】熱処理の条件は、使用する感熱発色性物質の種類に応じて決めればよく、通常70～320℃程度で5～120分程度加熱すれば良いが、実用上可能な感熱発色性物質の種類と光重合性物質の耐熱性を考慮すれば、好ましくは、100～250℃程度で、10～90分程度の加熱時間とする。また、熱処理としてはその後の工程である真空槽中での透明電極製膜時の基板加熱を代用しても良い。また、逆に熱処理を別に施すのであれば、透明電極製膜時の基板加熱を省略しても良い。

【0048】ブラックマトリックス層は、3原色層であるカラーフィルター層の形成の前にガラス基板上にあらかじめ形成してもよく、或いは、カラーフィルター層を形成した後、形成してもよい。また、モノクロ表示の液晶では、カラーフィルターを除いた構造とすることができる。カラーフィルター層は、染色方式、色顔料を含有する感光性レジストを用いる顔料分散方式、印刷方式、電着方式等のいずれの方法によって形成してもよい。カラーフィルターは、ストライプ、ドット等の種々のパターン形状のものを使用できる。

【0049】ガラス基板としては、通常の厚さ1mm程度の液晶表示用ガラス板を用いることができ、更に、例えば、0.7mm程度の厚さの軽量薄型のガラス板を用いることもできる。

【0050】カラーフィルター層を形成した後、常法に従って、保護膜層、透明電極層等を設けることによって、液晶表示装置用電極板を作製することができる。

【0051】

【発明の効果】本発明のブラックマトリックス材料は、感光時に黒色化されていないために、露光時に光の透過が阻害されず光硬化性が良好であり、光硬化後の現像によって、精度の良いパターンを作製できる。また、熱処理して黒色化することによって、十分な遮光性を有するブラックマトリックス層とすることができ、解像度の良好な高品位の画像を提供することができる。

【0052】また、本発明によって形成されるブラックマトリックス層は、樹脂成分の硬化が十分に進行しているために、3原色層との密着性が良好で、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性等の塗膜性能に優れたものであり、現像時に露光部のブラックマトリックス層の剥離、ムラ、形状不良などの発生がほとんどなく、また許容される現像時間の幅が大きく現像作業が容易である。またイソプロピルアルコールでの洗浄工程や溶解性の大きいN-メチルピロリドンを用いる配向膜の形成工程においても配合成分の溶出が生じることがない。

【0053】このため、本発明によれば、安価な材料を用いて、塗膜性能、解像度、遮光性等に優れたブラックマトリックス層を容易に形成することができる。

【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0055】実施例1

エポキシ樹脂（“YDPN-601”、東都化成社製）390g及びアクリル酸108gを1, 6-ヘキサンジオールアクリレート750g中に溶解させて、ヒドロキノ0.5g及びメチルトリエチルアンモニウムアイオダイド3gの存在下に、100~150℃で2時間反応させた。次いで、無水ヘッド酸279gを添加し、100~150℃で2時間反応させて、水溶性光重合性オリゴマーを得た。

【0056】このようにして得られた水溶性光重合性オリゴマー100重量部に、カチオン重合系の非水溶性光重合性オリゴマーとしてフェノールノボラック型エポキシ樹脂（“YDCN-602”、東都化成社製）40重量部、光重合性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート（“TMP-A”、共栄社油脂社製）20重量部を混練して、ブラックマトリックス材料用樹脂組成物を得た。以下これを“成分（A）”とする。

【0057】このようにして得られたブラックマトリックス材料用樹脂組成物（A）成分100重量部、感熱発色性物質である水酸化銅（II）70重量部、分散剤（“モダフロー”モンサント社製）1重量部及びブチルセロソルブ70重量部を分散容器に入れ、ペイントシェイカーで2時間分散し、淡緑青色の分散ミルベースを得た。

【0058】次に、この分散ミルベースに、ラジカル重合用光重合開始剤として、“イルガーキュアー651”（チバガイギー社製）5重量部、カチオン重合用の光重合開始剤である光硬化用触媒前駆体としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5重量部及び重合禁止剤としてヒドロキノ0.1重量部を加え、更にブチルセロソルブを130重量部加えて十分に混合した後、2000オングストロームのフィルターにて濾過し、ブラックマトリックス材料（I）とした。

【0059】次いで、図1~4の模式断面図に示す工程に従って液晶表示装置用電極板を作製した。

【0060】まず、図1に示すように、厚さ1mmのフロートガラス（青板）である透明基板（1）上に乾燥後の膜厚が10000オングストロームになるようにロールコーターにより上記ブラックマトリックス材料（I）を塗布し、紫外線で200mj/cm²の露光量で露光させた後、露光していない部分をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.06%の水溶液で現像除去し、図2に示すようなブラックマトリックス層（2）を形成した。次いで後加熱処理としてクリーンオープンにて200℃、60分の処理を行なった。そして更にブラックマトリックス層以外の部分にレリーフ染色法により3原色層（3）を形成し（図3）、その後、図4に示すように保護膜層（4）を設け、更にスパッタリングによりITO透明電極（5）を形成して、液晶表示装置用電極板を作製した。

【0061】実施例2

実施例1で用いたブラックマトリックス材料用樹脂組成物（A）成分100重量部、感熱発色性物質である水酸化コバルト（II）70重量部、分散剤（“モダフロー”モンサント社製）1重量部及びブチルセロソルブ70重量部を分散容器に入れ、ペイントシェイカーで2時間分散し、淡褐色の分散ミルベースを得た。

【0062】次に、この分散ミルベースに、ラジカル重合用光重合開始剤として、“イルガーキュアー651”（チバガイギー社製）5重量部、カチオン重合用の光重合開始剤である光硬化用触媒前駆体としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5重量部及び重合禁止剤としてヒドロキノ0.1重量部を加え、更にブチルセロソルブを130重量部加えて十分に混合した後、2000オングストロームのフィルターにて濾過し、ブラックマトリックス用材料（II）とした。

【0063】次いで、上記ブラックマトリックス材料（II）を用いて、実施例1と同様に液晶表示装置用電極板を作製した。

【0064】実施例3

エポキシ樹脂（“YDPN-602”、東都化成社製）260g及びメタクリル酸72gをエチレングリコールジアクリレート500g中に溶解させて、ヒドロキノモノメチルエーテル0.5g及びメチルトリエチルアンモニウムアイオダイド3gの存在下に、100~150℃で2時間反応させた。次いで、無水フタル酸186gを添加し、100~150℃で2時間反応させて、水溶性光重合性オリゴマーを得た。

【0065】このようにして得られた水溶性光重合性オリゴマー100重量部に、カチオン重合系の非水溶性光重合性オリゴマーであるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（“YDCN-704”、東都化成社製）20重量部、光重合性モノマーとしてネオペンチルグリコール

ジアクリレート 10 重量部を混練りして、ブラックマトリックス材料用樹脂組成物を得た。以下これを“成分 (B)”とする。

【0066】このようにして得られたブラックマトリックス材料用樹脂組成物 (B) 成分 100 重量部、感熱発色性物質である塩基性炭酸鉛 50 重量部とチオ尿素 50 重量部との混合物、分散剤 (“モダフロー”、モンサイ社製) 1 重量部及びブチルセロソルブ 100 重量部を分散容器に入れ、ペイントシェイカーで 2 時間分散し、白色の分散ミルベースを得た。

【0067】次にこの分散ミルベースに、ラジカル重合用光重合開始剤として 2, 4-ジメチルチオキサントン 10 重量部、光重合促進剤として p-ジメチルアミノ安息香酸メチル 10 重量部、カチオン重合用の光重合開始剤である光硬化用触媒前駆体としてトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート 1.0 重量部及び重合禁止剤として N-ニトロフェニルアミン銅塩 0.1 重量部を加え、更にブチルセロソルブを 100 重量部加えて十分に混合した後、2000 オングストロームのフィルターにて濾過し、ブラックマトリックス材料 (III) とした。

【0068】次いで、厚さ 1mm のフロートガラス (青板) である透明基板上 (1) に乾燥後の膜厚が 15000 オングストロームになるようにロールコーターにより上記ブラックマトリックス材料 (III) を塗布し、紫外線で 100 mJ/cm^2 の露光量で露光させた後、露光していない部分を炭酸ソーダの 1.0% の水溶液で現像除去し、ブラックマトリックス層を形成した。次いで後加熱処理としてクリーンオープンにて 150°C 、30 分の処理を行った。そして更にブラックマトリックス層以外の部分に、該ブラックマトリックス層のパターン部を埋めるように、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂をバインダーとし、赤色、緑色及び青色のいずれかの顔料を含んだ 3 色のインキを使用して、約 20000 オングストロームの膜厚で、赤色 (R)、緑色 (G) 及び青色 (B) の 3 原色層 (3) を印刷した。更に、これらの R、G 及び B の画素を覆うように、約 10000 オングストロームの膜厚で保護膜層 (4) を積層した。次に、スパッタリングにより ITO 膜を 2400 オングストロームの厚さで積層し、その後フォトリソグラフィの手法で、ITO を液晶表示体の電極形状であるストライプ状にパターンニングして、透明電極 (5) を形成することにより、液晶表示装置用電極板を作製した。

【0069】実施例 4

ラジカル重合系水溶性光重合性オリゴマーとしてエポキシアクリレート (“リポキシ VR-90”、昭和高分子社) 50 重量、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (“YDCN-704”、東都化成社製) 50 重量部及び光重合性モノマーとして 2-ヒドロキシエチルアクリレート 40 重量部を $50 \sim 60^\circ\text{C}$ の加熱下で混練りし

て、ブラックマトリックス材料用樹脂組成物を得た。以下これを“成分 (C)”とする。

【0070】このようにして得られたブラックマトリックス材料用樹脂組成物 (C) 成分 100 重量部、感熱発色性物質である水酸化銅 (II) 70 重量部、分散剤 (“モダフロー”、モンサイ社製) 1 重量部及びブチルセロソルブ 70 重量部を分散容器に入れ、ペイントシェイカーで 2 時間分散して淡緑青色の分散ミルベースを得た。

【0071】次に、この分散ミルベースに、ラジカル重合用光重合開始剤として、“イルガーキュアー 651” (チバガイギー社製) 5 重量部、カチオン重合用の光重合開始剤である光硬化用触媒前駆体としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 0.5 重量部及び重合禁止剤としてヒドロキノン 0.1 重量部を加え、更にブチルセロソルブを 130 重量部加えて十分に混合した後 2000 オングストロームのフィルターにて濾過し、ブラックマトリックス材料 (IV) とした。

【0072】次いで、ブラックマトリックス材料 (IV) を用いて、図 5 の模式断面図に示す液晶表示装置用電極板を、以下の工程で作製した。

【0073】まず、厚さ 1mm のフロートガラス (青板) である透明基板上 (1) に ITO 透明電極 (6) を設け、その透明電極を電極として電着法にて 3 原色層 (3) を形成し、その後乾燥後の膜厚が 10000 Å になるようにロールコーターにより上記ブラックマトリックス材料 (IV) を塗布し、紫外線で 200 mJ/cm^2 の露光量で露光させた後、露光していない部分を 1, 1-トリクロルエタンで現像処理し、3 原色層以外の部分にブラックマトリックス層 (2) を形成した。次いで後加熱処理としてクリーンオープンにて 200°C 、60 分の処理を行った。その後、保護膜層 (4) を設け、更にスパッタリングにより ITO 膜 (5) を形成して、液晶表示装置用電極板を得た。

【0074】実施例 5

実施例 4 で用いたブラックマトリックス材料用樹脂組成物 (C) 成分 100 重量部、感熱発色性物質である水酸化コバルト (II) 70 重量部、分散剤 (“モダフロー”、モンサイ社製) 7 重量部及びブチルセロソルブ 70 重量部を分散容器に入れ、ペイントシェイカーで 2 時間分散して淡褐色の分散ミルベースを得た。

【0075】次に、この分散ミルベースに、ラジカル重合用光重合開始剤として、“イルガーキュアー 651” (チバガイギー社製) 5 重量部、カチオン重合用の光重合開始剤である光硬化用触媒前駆体としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 0.5 重量部及び重合禁止剤としてヒドロキノン 0.1 重量部を加え、更にブチルセロソルブを 130 重量部加えて十分に混合した後、2000 オングストロームのフィルターにて濾過し、ブラックマトリックス材料 (v) とした。

【0076】次いで、上記ブラックマトリクス材料（v）を用いて、実施例4と同様にして液晶表示装置用電極板を作製した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作製した液晶表示装置用電極板の中間品の模式断面図。

【図2】実施例1で作製した液晶表示装置用電極板の中間品の模式断面図。

【図3】実施例1で作製した液晶表示装置用電極板の中間品の模式断面図。

【図4】実施例1で作製した液晶表示装置用電極板の模

式断面図。

【図5】実施例4で作製した液晶表示装置用電極板の模式断面図。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 ブラックマトリクス層
- 3 3原色層
- 4 保護膜層
- 5 透明電極
- 6 透明電極

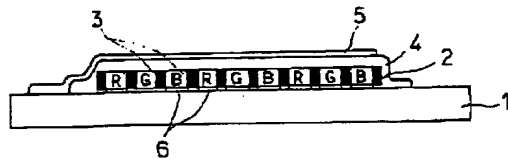
【図1】



【図3】



【図5】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 村橋 浩一郎
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
奥野製薬工業株式会社内

(72)発明者 福吉 健蔵
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 木村 幸弘
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 ▲吉▼田 明男
東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大
日精化工業株式会社内

(72)発明者 南 智
東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大
日精化工業株式会社内